

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-311155

(43)Date of publication of application : 15.12.1989

---

(51)Int.Cl.

C08L 27/12

C08L 79/08

F16J 15/20

---

(21)Application number : 63-141276

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 08.06.1988

(72)Inventor : HONDO MAMORU

MIZOBE KEIZO

MOCHIZUKI SHU

---

## (54) SEALING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a sealing material excellent in abrasion resistance even under conditions in the absence of a lubricant by mixing a spherical aromatic polyimide powder having a specific average particle diameter and particle size distribution with polytetrafluoroethylene, premolding the resultant mixture and calcining the molded product.

**CONSTITUTION:** A sealing material obtained by mixing polyimide powder, prepared by reacting an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride with an aromatic diamine, producing a polyamic acid having 0.1-1.2, preferably 0.3-0.8 inherent viscosity and converting the resultant polyamic acid into an imide and having a spherical shape, 3-15 $\mu$ m, preferably 5-10 $\mu$ m average particle diameter, 0.1-50 $\mu$ m, preferably 1-30 $\mu$ m particle size distribution and preferably  $\geq 350^{\circ}$  C heat distortion temperature in an amount within the range of 1-50wt.%, preferably 5-30wt.% with (B) powdery polytetrafluoroethylene, homogeneously dispersing the resultant mixture, premolding the obtained dispersion into a desired shape, calcining the premolded product at 360-380 $^{\circ}$  C and cutting the calcined product.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-311155

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 L 27/12  
79/08  
F 16 J 15/20

識別記号

LGE  
LRC

庁内整理番号

7445-4J  
8830-4J  
7369-3J

⑭ 公開 平成1年(1989)12月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 シール材

⑯ 特 願 昭63-141276

⑰ 出 願 昭63(1988)6月8日

⑱ 発 明 者 本 堂 守 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会  
社内  
⑱ 発 明 者 溝 部 敬 三 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会  
社内  
⑱ 発 明 者 望 月 周 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会  
社内  
⑲ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

シール材

##### 2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒径3～15 $\mu$ m、粒度分布0.1～50 $\mu$ mの球状形状を有するポリイミド粉末1～50重量%が、ポリテトラフルオロエチレン中に均一に分散含有され、且つ焼成されていることを特徴とするシール材。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### <産業上の利用分野>

本発明はシール材に関するものであり、詳しくは特定のポリイミド粉末をポリテトラフルオロエチレン中に均一に含有させることによって、無潤滑剤条件下でも極めて良好な耐摩耗性を発揮するシール材に関するものである。

###### <従来の技術>

従来からポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)は低摩擦特性に優れているので潤滑剤を必要としないシール材として好適に使用

できるものである。

しかし、PTFEは耐摩耗性、耐圧縮クリープ特性が他の樹脂と比べて極めて劣るので、PTFEを用いたシール材には通常、ガラス繊維やカーボン繊維などの繊維状物が充填され、上記PTFEの欠点を補っている。

これら繊維状物を充填したシール材では相手材としてアルミニウムや真鍮、銅などの軟質金属に使用した場合、繊維状物と金属の接触により金属が損傷され、その結果損傷金属が逆にシール材を削り取りシール材の摩耗度が大きくなるという欠点を有している。また、摩耗度が大きくなると摩擦係数が非常に不安定となり、例えば圧縮機のシール材として用いた場合に発熱を伴い、時にはPTFEの軟化点以上に発熱してクリープ変形や相手材への焼き付き現象を生じる。このような現象は特に、高荷重、高速下での乾式すべり摩擦で顕著に現れるものである。

近年、シール材としてのPTFEの耐摩耗性を向上させ、軟質金属などの相手金属を損傷させな

いような充填剤としてグラファイト、二硫化モリブデンなどの固体の無機系充填剤や、ポリエーテルスルホン、オキシベンゾイルポリエステル、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトンなどの耐熱性の有機系樹脂粉末が用いられている。

しかし、無機系充填剤は摩耗量が有機系充填剤と比べて多く、決してシール特性が充分であるとは云えないものである。また、上記有機系の充填剤は通常、良好な耐摩耗性を示すが、高荷重、高速条件下での乾式すべり摩擦では250℃以上に発熱して熱変形やクリープ変形を生じ、摩擦係数の増大に伴い耐摩耗性も悪くなるという傾向を示し、圧縮機のシール材として使用するとシール特性が低下し、且つ耐久性にも劣るという欠点を有している。

さらに、有機系の充填剤として芳香族系ポリイミドフィルムをフィルム粉砕機にて粉末状としたものも提案されているが、このようにして得られるポリイミド粉末は平均粒径が10～40μmで粒度分布が0.5～300μmとバラツキが大きく、

また粒子形状も扁平状や球状、繊維状など非常に不揃いのものである。従って、このような粉末を充填してなるシール材は滑り特性が悪く摩擦係数も大きくなるので、摩耗量が多くなる傾向を示し、シール材として満足できるものではない。

<発明が解決しようとする課題>

上述のように従来のシール材では無機系や有機系の各種充填剤を用いているが、耐摩耗性において充分満足できるものではなく、250℃以上、特に300℃以上の高温になるとクリープ変形を起こし、耐摩耗性やシール性、耐久性に劣るという問題点を有するものである。

本発明はこのような実情に鑑みてなされたものであり、充填剤として特定の粉末特性を有する全芳香族系ポリイミド粉末を用い、PTFEをベース樹脂とするシール材であって、適度な硬度を有し耐摩耗性に優れ、しかも高温条件下でも優れた耐摩耗性、耐クリープ性、シール性などを示すシール材を提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段>

本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、充填剤として用いるポリイミド粉末に特定の平均粒径および粒度分布を有する球状形状を有する芳香族ポリイミド粉末をPTFEに混合物し、シール材として予備成形したのち焼成することによって、上記問題点を解決した優れたシール材が得られることを見出し本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は平均粒径3～15μm、粒度分布0.1～50μmの球状形状を有するポリイミド粉末1～50重量%が、ポリテトラフルオロエチレン中に均一に分散含有され、且つ焼成されていることを特徴とするシール材に関するものである。

本発明において充填剤として用いるポリイミド粉末は、代表的には芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを反応させポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を合成して、さらにイミド転化を行なうことにて得られる全芳香族系のポリイミドである。

該芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、

例えばピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、1,2,4,5-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2-ビス〔4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン、4,4'-ビス〔2,3-ジカルボキシフェノキシ〕ジフェニルエーテルなどのテトラカルボン酸の二無水物や、これらの酸化物、低級アルキルエステル化物、多価アルコールエステル化物などが挙げられ、これらは単独でも二種以上を併用してもよい。なお、本発明では上記芳香族テトラカルボン酸二無水物は、その一部を1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物の如き脂肪族テトラカルボン酸二無水物の任意の量にて置換して使用することもできる。

また、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物と反応させる芳香族ジアミンとしては、例えば4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル

-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどのジフェニルエーテル系ジアミンまたはこれらのチオエーテルなどのジフェニルチオエーテル系ジアミン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系ジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどのジフェニルメタン系ジアミン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパンなどのビスフェニルプロパン系ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホキシドなどのジフェニルスルホキシド系ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンなどのジフェニルスルホン系ジアミン、ベンチジン、3, 3'-ジ

メチルベンチジン、3, 3'-ジメトキシベンチジン、3, 3'-ジアミノビフェニルなどのビフェニル系ジアミン、2, 6,-ジアミノピリジン、2, 5,-ジアミノピリジン、3, 4,-ジアミノピリジンなどのピリジン系ジアミン、*o*-, *m*- または *p*-ジアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸など、4, 4'-ジ(*m*-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(*p*-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(*m*-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(*p*-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(*m*-アミノフェノキシ)ジフェニルプロパン、4, 4'-ジ(*p*-アミノフェノキシ)ジフェニルプロパン、4, 4'-ジ(*m*-アミノフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(*p*-アミノフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(*m*-アミノフェニルチオエーテル)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ジ(*p*-アミノフェニルチオエーテル)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ジ(*m*-アミノフェノキシ)ジフェニルケトン、4, 4'-ジ(*p*-アミノフェノキシ)ジフェニルケト

ン、4, 4'-ジ(*m*-アミノフェノキシ)ジフェニルメタン、4, 4'-ジ(*p*-アミノフェノキシ)ジフェニルメタン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、ジアミノジユレン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレンなどが挙げられる。これらのジアミンは単独で用いても二種以上併用してもよい。また、脂肪族ジアミンを上記芳香族ジアミンの一部に置換して使用することもできる。

前記芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの反応溶媒となる有機極性溶媒としては、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホルトリアミド、ピリジンなどの溶媒ならびにクレゾール、フェノール、キシレノールなどのフェノール類が挙げられる。また、上記溶媒と共にヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、アルコール類などの有機溶媒を併用してもよい。

本発明における充填剤としてのポリイミド粉末

は、例えば下記のような方法によって得ることができる。

芳香族ジアミンと有機極性溶媒との溶液(ジアミン濃度1~30モル%、好ましくは5~10モル%)中に芳香族テトラカルボン酸二無水物を少しずつ添加して徐々に反応を進行させ、ポリイミド酸を合成する。次に、攪拌しながら比較的短時間、例えば昇温速度10℃/分程度で140~250℃の温度に昇温し、イミド転化に伴う縮合水を反応系外に除去しながら徐々にイミド化反応を行なってポリイミド粒子を析出させスラリー状のポリイミド溶液とする。得られたスラリー状溶液を冷却後、濾別、洗浄、乾燥することによって本発明の粉末特性を有するポリイミド粉末が得られる。

上記反応におけるイミド化前に得られるポリイミド酸の対数粘度は0.1~1.2(30℃、0.5g/100m<sup>2</sup>ジメチルアセトアミド(以下DMAcという)中)、好ましくは0.3~0.8の範囲に調整することによって、対数粘度が0.1~0.5(3

0℃、0.5 g/100 ml濃硫酸中)の低分子量のポリイミドが得られる。また、同様の理由から回転粘度計(B型)による溶液粘度を1~50ポイズ(ポリマー濃度7.5重量%、30℃)、好ましくは5~20ポイズの範囲に調整する。

本発明では粘度、特に対数粘度を調節することが重要であり、調節するためにはポリイミド酸溶液に水やメタノールの如き溶剤を添加してポリイミド酸を加水分解する方法や、ポリイミド酸溶液を100℃以下の温度で加熱する方法などを用いることができるが、目的とするポリイミド粉末の粒径や粒度を再現性よく揃えるためには、モノマー配合量を厳格に調節して反応させることが好ましい。

また、反応系の熱分布が均一になるようにしてイミド化反応をスムーズに行なって本発明のポリイミド粉末を得るために、反応時の攪拌速度を50~400rpm、好ましくは100~300rpmの範囲とし、反応時のモノマー濃度を5~50重量%、好ましくは10~30重量%の範囲とする。

ン-7およびその酸錯体の如き第三級アミンをポリイミド酸の各々のアミド基に対して第三級アミンを0.5~1.5モル%の範囲で添加することができる。さらに、反応時にアニリンや無水フタル酸の如き分子鎖末端基形成化合物を0.2~30モル%の範囲で添加することによって分子量を調節できるので、望ましい特性を有するポリイミド粉末を得ることができる。

以上のようにして得られる本発明のポリイミド粉末は球状形状を呈し、平均粒径が3~15μm、好ましくは5~10μm、粒度分布が0.1~50μm、好ましくは1~30μmであり、平均粒径が上記範囲外では、充填剤として用いた場合に均一に分散しがたく、また粉末が凝集しやすくなるのでPTFEと混合してシール材とした場合に充分な機械的強度や伸びが得られにくくなり、耐摩耗性の向上が望めなくなる場合がある。また、粒度分布が0.1μm未満であると嵩密度が小さくなり、ポリイミド粉末を充填する際に、均一な分散が充分にできず凝集体の状態で成形され、シール

また、本発明においてイミド化反応を促進させて反応時間を短縮化し効率よくポリイミド粒子を得るために、ビリジン、2-クロロビリジン、2,4,6-トリジン、2,6-ジクロロビリジン、α,β,γ-ピコリン、4-フェニルプロピルビリジン、2-プロピルビリジン、2,4-ルチジン、2,5-ルチジン、2,6-ルチジン、3,4-ルチジンなどのビリジン類、トリエチルアミン、トリメチルアミン、N,N-ジメチルジデシルアミン、トリエチレンジアミン、トリ-n-ブチルアミンなどの脂肪族第三級アミン類、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、などの活性水素を有しないイミダゾール類、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチルベンジルアミンなどの芳香族系第三級アミン類、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセ

材の比重も真比重に対して低くなり、シール材の強度および伸びが低下して摩耗量が増大する。一方、50μmを超えるとポリイミド粉末の平均粒径が大きく空隙の多い凝集体となりやすく、均一な分散ができず凝集体を含んだシール材となり、比重も低くなりその結果、強度や伸びが低下して摩耗量が増大する傾向を示す。

さらに、シール材として使用した際に生じる発熱に対する耐熱性の点から、上記ポリイミド粉末は350℃以上の熱変形温度を有するものが好ましく、構造的には脂肪族テトラカルボン酸二無水物や脂肪族ジアミンを用いない全芳香族系ポリイミドがよい。

本発明のシール材に使用するPTFEは、 $-(CF_2-CF_2)-$ で表される繰り返し単位を主要構造とし、一般にポリフロンM-12、M-31(ダイキン工業社製)、テフロンT-7-J、T-820-J(三井フロケミカル社製)などで市販されているものが好適に用いられる。

また、本発明において上記PTFEはポリイミ

ド粉末と混合して予備成形用の成形体とされるので粉末状として用いることが好ましく、機械的強度の低下の原因となるホワイトスポット（白斑）がシール材に発生することを防止するために、10メッシュのふるい機を通過する粉末が特に好ましい。

本発明のシール材は機械的特性や耐摩耗性を向上させるために、上記ポリイミド粉末を1～50重量%、好ましくは5～30重量%の範囲でPTFEと乾式混合、もしくは湿式混合にて均一に混合分散させ、圧縮成形、ラム押出成形、ペースト押出成形等の任意の成形手段によって丸棒、スリーブ状、チューブ状やピストンリング状などの所望の形に予備成形し、そののち360～380℃程度の温度条件の焼成炉にて焼成、切削加工により所望のシール材を作製する。

このようにして得られる本発明のシール材は機械的強度や伸び、耐摩耗性の向上の点から動摩擦係数が0.1～0.3の範囲で、伸びが50%以上、さらには100%以上のものが好ましく、このよ

うな特性を有するものはシール材として使用した場合の相手材との結着性や耐摩耗性、シール性の点で好ましいものである。

#### <発明の効果>

以上のように本発明のシール材は、特定の平均粒径および粒度分布を有するポリイミド粉末をPTFE成形体の充填剤として用い、さらに焼成してなるものであるので、シール材として使用した場合、軟質金属等の相手材にシール材の一部が摩耗初期に転移して保護被膜を形成し、潤滑剤を用いずとも優れたシール性（低摩擦特性：動摩擦係数約0.1～0.3）を示す。また、従来のシール材と比べても相手材を損傷させず、且つ適度な硬度を有するものであり、耐摩耗性が顕著に向上し、圧縮機等のシール材として使用したり、250℃以上的高温条件下で使用しても満足ゆくシール特性を発揮するものである。

#### <実施例>

以下に本発明の実施例を示し、さらに具体的に説明する。

#### 実施例1～3

PTFE（ポリフロンM-12、ダイキン工業社製）をミキサーにて粉碎し、さらに10メッシュの篩を通過したものに、ピロメリット酸二無水物および4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから得られた平均粒径10 $\mu$ m、粒度分布3～20 $\mu$ m、対数粘度0.3（30℃、0.5g/100ml濃硫酸中）のポリイミド粉末を充填剤として10重量%、20重量%、30重量%配合して、それぞれ実施例1～3とした。

混合はヘンシェルミキサーにて行ない、圧縮成形機にて室温下、圧力500kg/cm<sup>2</sup>で5分間維持し、 $\phi$ 80× $\ell$ 120の予備成形品を作製し、これを370℃にて焼成し、本発明のシール材を得た。

#### 比較例1

充填剤としてのポリイミド粉末を配合しなかった以外は実施例1と同様にしてシール材を得た。

#### 比較例2

充填剤としてのポリイミド粉末の配合量を60

重量%とした以外は実施例1と同様にしてシール材を得た。

#### 比較例3～6

充填剤としてグラファイト、炭素繊維、ポリイミド粉末（組成は実施例と同じ、フィルムからの粉碎品、平均粒径5～15 $\mu$ m、粒度分布0.5～50 $\mu$ m、非球状）、ポリイミド粉末（組成は実施例と同じ、フィルムからの粉碎品、平均粒径15 $\mu$ m以上、粒度分布50 $\mu$ m以上、非球状）をそれぞれ15重量%配合した以外は実施例1と同様にしてシール材を得、比較例3～6とした。

上記各実施例および比較例にて得られたシール材の摩耗量、相手材の摩耗量、線膨張係数、シール性（油漏れ量）、伸び、動摩擦係数を下記の方法に従って測定し、その結果を第1表に示した。

また、第2図には実施例2、比較例3～5にて得られたシール材のシール性（油漏れ量）の経時変化を示した。

（シール材の摩耗量および相手材の摩耗量）

松原式摩摺摩耗試験機（オリエンテック社製）

を用いて、圧力(P) 5 kg/cm<sup>2</sup>、速度(V) 2 m/秒、相手材アルミニウム板(JIS 5056、表面粗さ(R<sub>a</sub>) 3 μm)の条件にて2時間の摺動試験を行なって測定した。

(線膨張係数)

TMA測定装置(セイコー電子社製)を用いて昇温速度5℃/分にて測定し、5~150℃までの線膨張係数を測定した。

(シール性)

第1図に示すようにアルミニウム軸2にシール材(52mmφ×2.3mm×2.3mm)1を装着し、相手材3をADC-12とし、回転数0~700rpm、油圧0~9 kg/cm<sup>2</sup>、油温110~120℃の条件下にて、油4(フレオールS83、共同石油社製)を導入して油漏れ量を測定した。

(伸び)

オートグラフAGB型(島津社製)により測定した。

(動摩擦係数)

上記速度(V)を2 m/秒に設定し、圧力(P)

を1 kg/cm<sup>2</sup>ずつ2時間ごとに増加させて、試料のPV限界(動摩擦係数の急激な変動時あるいは試料の異常摩耗時)値を測定し、その動摩擦係数を測定した。

第1表から明らかなように、ポリイミド粉末が5~50重量%含有されてなるシール材は摩耗量が少なく、またシール性にすぐれていることが判る。

(以下、余白)

第 1 表

	摩耗量 シール材 (μm)	相手材 (μm)	線膨張係数 (×10 <sup>-5</sup> )	油漏れ量 (cc/hr)	伸び (%)	動摩擦係数
1	20	<0.1	10.8	5.8	200	0.16~0.22
2	8	<0.1	8.0	3.1	150	0.22~0.28
3	33	<0.1	5.6	9.8	100	0.20~0.28
4	7000	<0.1	13.6	621.5	300	0.06~0.10
5	120	0.1	5.3	26.5	40	0.22~0.33
6	200	0.1	12.8	28.4	173	0.21~0.31
7	265	0.3	15.2	33.8	230	0.25~0.35
8	98	0.1	8.2	42.1	65	0.26~0.33
9	110	0.1	7.8	48.4	60	0.27~0.36
実施例						
比較例						

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例においてシール性を測定する際のシール材装着状態図、第2図はシール性の測定結果を示すグラフである。

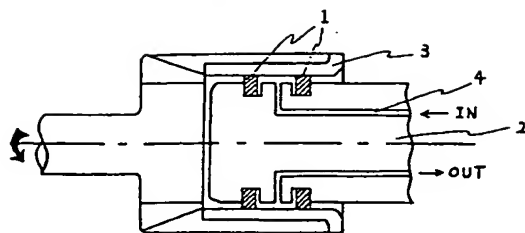
1…シール材、2…アルミニウム軸、3…相手材、4…油

特許出願人

日東電気工業株式会社

代表者 鎌居 五朗

第 1 図



第 2 図

